

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1 9 9 9 年 1 2 月 9 日

出 願 番 号
Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 3 5 0 6 9 5 号

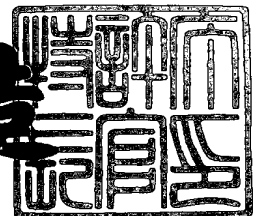
出 願 人
Applicant (s):

テクノポリマー株式会社

2 0 0 1 年 1 月 1 2 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 1 1 1 6 0 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 308109

【提出日】 平成11年12月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 55/00
C08K 3/32

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区京橋一丁目 1 8 番 1 号 テクノポリマー株式会社内

【氏名】 野呂 雅彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区京橋一丁目 1 8 番 1 号 テクノポリマー株式会社内

【氏名】 松坂 邦男

【特許出願人】

【識別番号】 396021575

【氏名又は名称】 テクノポリマー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085224

【弁理士】

【氏名又は名称】 白井 重隆

【電話番号】 03-3580-5908

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009564

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

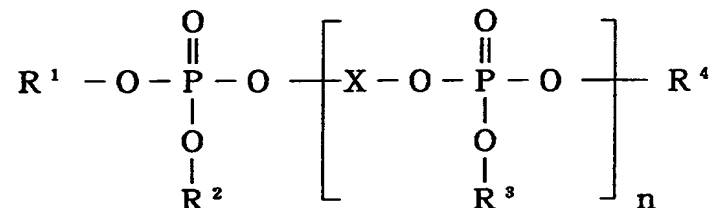
【発明の名称】 難燃性熱可塑性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記（A）ゴム強化熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対し、（B）下記一般式（I）で表される縮合リン酸エステル 5 ～ 2 0 重量部、および（C）エチレンビスステアリルアミドおよび／またはメチレンビスステアリルアミド 0. 5 ～ 4 重量部を配合してなり、J I S K 7 2 1 0 に規定する 2 2 0 ℃、9 8 N 荷重でのメルトフローレートが 3 0 ～ 8 0 g / 1 0 分である難燃性熱可塑性樹脂組成物。

（A）粒子径が、1 5 0 n m 以下が 1 5 重量％以下、1 5 0 n m を超え 3 5 0 n m 未満が 6 0 重量％以上、3 5 0 n m 以上が 2 5 重量％以下である粒子径分布を有するゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物を主成分とする単量体成分をグラフト重合して得られ、グラフト率が 6 0 ～ 1 2 0 ％、かつゴム含有量が 8 ～ 2 0 重量％であるゴム強化熱可塑性樹脂。

【化 1】



（ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ相互に独立して選ばれるフェニル基またはキシレニル基、X は 2 価のレゾルシノール基またはビスフェノール A 基を表し、n は 0. 5 ～ 1. 2 である。）

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐衝撃性、耐熱性、難燃性に優れた非ハロゲン系の難燃性熱可塑性樹脂組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、難燃性を付与した A B S 樹脂は、成形加工性、機械的性質などが優れていることより、電気・電子分野、O A 機器分野に幅広く使用されている。近年、これらの製品においては、環境保護の立場よりハロゲン系難燃剤の使用を自粛する傾向があり、P C（ポリカーボネート）／A B S アロイ樹脂をベースにリン酸エステル系難燃剤を組み合わせた難燃材料が上市されている。

しかしながら、P C／A B S アロイ樹脂にリン酸エステル系難燃剤を組み合わせた場合には、成形加工性が低く、耐薬品性に劣る場合がある。

従来より、A B S 樹脂をベースにして非ハロゲン系難燃剤を使用した難燃化の検討もされているが、物性面も含め U L 9 4 規定の燃焼性評価で V - 0 以上を達成した実用的な材料は見出されていない。

ただし、U L 9 4 規定の燃焼性 V - 2 以上の達成については、A B S 樹脂とリン酸エステル系難燃剤との組み合わせでの可能性が検討されている。しかし、燃焼性 V - 2 にした場合には、物性的に耐熱性や耐衝撃性が見劣りするものであり、これまで、燃焼性 V - 2 と優れた物性とのバランスを高度に発現した材料は見出されていない。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、A B S 樹脂をベースにリン酸エステル系難燃剤を用いて U L 9 4 規定の燃焼性 V - 2 を発現し、かつ、優れた物性を有する広範囲の用途に使用できる難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

本発明者らは、かかる現状に鑑み、鋭意材料の開発について検討した結果、特定のゴム強化熱可塑性樹脂と特定のリン酸エステル系難燃剤に特定の添加剤を使用し、特定の樹脂流動性を有する難燃性熱可塑性樹脂組成物において、上記問題点を解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 4 】

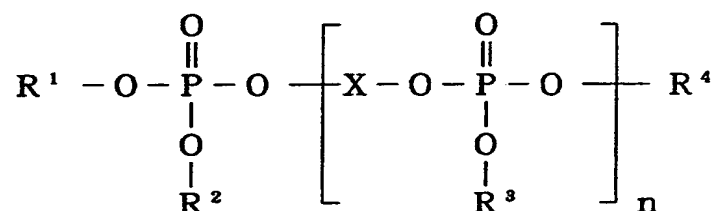
【課題を解決するための手段】

本発明は、下記（Ａ）ゴム強化熱可塑性樹脂 100 重量部に対し、（Ｂ）下記一般式（Ⅰ）で表される縮合リン酸エステル 5～20 重量部、および（Ｃ）エチレンビスステアリルアミドおよび／またはメチレンビスステアリルアミド 0.5～4 重量部を配合してなり、JIS K7210 に規定する 220℃、98N 荷重でのメルトフローレートが 30～80 g/10 分である難燃性熱可塑性樹脂組成物に関する。

（Ａ）粒子径が、150 nm 以下が 15 重量％以下、150 nm を超え 350 nm 未満が 60 重量％以上、350 nm 以上が 25 重量％以下である粒子径分布を有するゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物を主成分とする単量体成分をグラフト重合して得られ、グラフト率が 60～120％、かつゴム含有量が 8～20 重量％であるゴム強化熱可塑性樹脂。

【0005】

【化 2】



【0006】

（ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ相互に独立して選ばれるフェニル基またはキシレニル基、 X は 2 価のレゾルシノール基またはビスフェノール A 基を表し、 n は 0.5～1.2 である。）

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の（Ａ）ゴム強化熱可塑性樹脂は、特定の粒子径分布を有するゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物を主成分とする単量体成分をグラフト重合して得られる。

なお、本発明の（Ａ）ゴム強化熱可塑性樹脂は、上記グラフト重合して得られ

るグラフト共重合体に、上記単量体成分の群から選ばれた少なくとも1種の単量体成分の（共）重合体（a）を別に製造し、ブレンドしたものでもよい。

【0008】

上記ゴム質重合体としては、ポリブタジエン、ポリブタジエンの水素添加物、スチレンーブタジエン共重合体、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体、エチレンープロピレンー（非共役ジエン）共重合体、エチレンーブテンー1ー（非共役ジエン）共重合体、イソブチレンーイソプレン共重合体、アクリルゴム、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体、スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体、SEBSなどの水素添加ジエン系（ブロック、ランダム、およびホモ）（共）重合体、ポリウレタンゴムおよびシリコンゴムなどが挙げられる。上記スチレンーブタジエン共重合体としては、スチレンーブタジエンランダム共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体の水素添加物などが挙げられる。さらに、上記スチレンーブタジエンブロック共重合体の水素添加物には、上記ブロック共重合体の水素添加物のほかに、スチレンブロックとスチレンーブタジエンランダム共重合体の水素添加物などが含まれる。本発明のゴム質重合体は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して使用することもできる。これらの中で、ポリブタジエン、スチレンーブタジエン共重合体、エチレンープロピレンー（非共役ジエン）共重合体、水素添加ジエン系（共）重合体、およびシリコンゴムが好ましい。

【0009】

上記ゴム質重合体の粒子径分布は、本発明の非常に重要な要件である。粒子径分布は、粒子径150nm以下のゴム質重合体が15重量%以下、好ましくは12重量%以下であり、粒子径150nmを超え350nm未満のゴム質重合体が60重量%以上、好ましくは65重量%以上、粒子径350nm以上のゴム質重合体が25重量%以下、好ましくは20重量%以下である。

上記ゴム質重合体の粒子径分布は、成形時のゴムの配向に大きな関連があり、粒子径分布がこの範囲であれば、実用耐衝撃強度が良好となる。ゴムの配向とは、成形時の剪断応力により、ゴム粒子が流動方向に変形する現象であり、配向が

大きくなると実用耐衝撃強度が低下する。粒子径 150 nm 以下のゴム質重合体が 15 重量%を超えた場合は、ゴム粒子の応力分散効果が低下するため実用耐衝撃強度が低下し、350 nm 以上のゴム質重合体が 25 重量%を超えた場合には、配向が大きくなり、実用耐衝撃強度が低下する。

【0010】

ゴム質重合体のゲル分率は、好ましくは 40～90 重量%、さらに好ましくは 50～90 重量%、特に好ましくは 60～90 重量%である。

なお、ゴム質重合体のゲル分率（トルエン不溶分）は、ゴム質重合体 1 g をトルエン 100 ml 中に加え、48 時間室温で放置したのち、100 メッシュ金網でろ過し、分散したろ液からトルエンを除去、乾燥してトルエン可溶分（g）を求め、次式により算出できる。

$$\text{トルエン不溶分 (\%)} = [1 (\text{g}) - \text{トルエン可溶分 (g)}] \times 100$$

上記（A）熱可塑性樹脂中のゴム質重合体の含有量は、8～20 重量%、好ましくは 8～18 重量%、さらに好ましくは 10～15 重量%である。（A）成分中のゴム質重合体の配合量が 8 重量%未満では、耐衝撃強度が低下し、一方、20 重量%を超える場合は、流動性、剛性が低下し、燃焼性評価（難燃性）も低下する。

【0011】

（A）成分に用いられる芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、ビニルトルエン、メチル- α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルスチレン、N, N-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレン、N, N-ジエチル-*p*-アミノメチルスチレン、ビニルピリジン、ビニルキシレンなどが挙げられ、特にスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

単量体成分中に、 α -メチルスチレンを 10～50 重量%、好ましくは 20～30 重量%用いると、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物に耐熱性を付与することができる。

【0012】

（A）成分中の芳香族ビニル化合物の配合量は、単量体全成分中に好ましくは

40～92重量%、さらに好ましくは50～80重量%、特に好ましくは50～75重量%である。芳香族ビニル化合物の配合量が、単量体全成分中に40重量%未満であると、流動性、熱安定性に劣る。一方、92重量%を超えると、剛性、耐薬品性が低下する。

【0013】

(A) 成分中に用いられるシアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられ、アクリロニトリルが好ましい。

(A) 成分中のシアン化ビニル化合物の配合量は、単量体全成分中に好ましくは5～40重量%、さらに好ましくは5～35重量%、特に好ましくは5～30重量%である。シアン化ビニル化合物の配合量が、単量体全成分中に5重量%未満であると、剛性、耐薬品性が低下する。一方、40重量%を超えると、熱安定性、流動性が低下する。

【0014】

上記(A)成分には、さらに必要に応じて共重合可能なその他の単量体成分を使用することができる。その他の単量体成分としては、例えば、不飽和酸無水物、不飽和酸、不飽和ジカルボン酸のイミド化合物などが挙げられる。

不飽和酸無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などが挙げられ、無水マレイン酸が好ましい。

不飽和酸としては、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。

不飽和ジカルボン酸のイミド化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどが挙げられ、N-フェニルマレイミドが好ましい。

上記(A)成分に使用される単量体成分は、単独であるいは2種以上混合して用いられる。

【0015】

さらに、上記(A)成分には、必要に応じて、官能基含有ビニル単量体を使用することもできる。

官能基含有ビニル単量体としては、具体例として、グリシジルアクリレート、

グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有不飽和化合物；3-ヒドロキシ-1-プロペン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、3-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロペン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシスチレンなどの水酸基含有不飽和化合物；アクリルアミド、メタクリルアミドなどの不飽和カルボン酸アミド；アクリルアミン、メタクリル酸アミノメチル、メタクリル酸アミノエーテル、メタクリル酸アミノプロピル、アミノスチレンなどのアミノ基含有不飽和化合物；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和酸；ビニルオキサゾリンなどのオキサゾリン基含有不飽和化合物などが挙げられる。上記官能基含有ビニル単量体は、単独であるいは2種以上混合して用いられる。これらの官能基含有ビニル単量体を共重合することで、他の樹脂を配合した場合に、該樹脂との界面密着（相溶性）を高めることができる。

【0016】

上記（A）ゴム強化熱可塑性樹脂のグラフト率は、60～120%、好ましくは60～100%、特に好ましくは60～90%である。

ここで、グラフト率（%）は、ゴム質重合体にグラフトした単量体成分の割合であり、次式により求められる値である。

$$\text{グラフト率（\%）} = 100 \times (T - S) / S$$

（ただし、Tはゴム強化熱可塑性樹脂1gをメチルエチルケトンに溶解させた場合の不溶分重量、Sはゴム強化熱可塑性樹脂1g中のゴム質重合体の重量を表す。）

グラフト率が60%未満では、得られる難燃性熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃強度が劣る。一方、120%を超えると、難燃性が劣る。従って、ゴム強化熱可塑性樹脂のグラフト率は、60～120%の範囲でのみ、難燃性および物性が良好となる。

【0017】

また、本発明の（A）ゴム強化熱可塑性樹脂中のマトリックス成分であるメチルエチルケトン可溶分の極限粘度 $[\eta]$ （30℃、メチルエチルケトン中で測定

）は、好ましくは $0.2 \sim 1.2 \text{ dl/g}$ 、さらに好ましくは $0.2 \sim 1.0 \text{ dl/g}$ 、特に好ましくは $0.3 \sim 1.0 \text{ dl/g}$ である。極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内であると、耐衝撃性、耐熱性、難燃性に優れた本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物が得られる。

なお、上記グラフト率（％）、極限粘度 $[\eta]$ は、ゴム強化熱可塑性樹脂を重合するときの、重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤、溶剤などの種類や量、さらに重合時間、重合温度などを変えることにより、容易に制御することができる。

【0018】

本発明のゴム強化熱可塑性樹脂は、ゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物を主成分とする単量体成分を、公知の乳化重合、溶液重合、塊状重合、懸濁重合などでラジカルグラフト重合を行い、製造することができる。この際、乳化重合には、重合開始剤、連鎖移動剤（分子量調節剤）、乳化剤、水などが用いられる。

なお、ゴム強化熱可塑性樹脂を製造するのに用いるゴム質重合体および単量体成分は、ゴム質重合体全量の存在下に、単量体成分を一括添加して重合してもよく、分割もしくは連続添加して重合してもよい。また、これらを組み合わせた方法で、重合してもよい。さらに、ゴム質重合体の全量または一部を、重合途中で添加して重合してもよい。

【0019】

重合開始剤としては、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシドなどで代表される有機ハイドロパーオキシド類と含糖ピロリン酸処方、スルホキシレート処方などで代表される還元剤との組み合わせによるレドックス系、あるいは過硫酸カリウムなどの過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、ベンゾイルパーオキシド（BPO）、ラウロイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシモノカーボネートなどの過酸化物が使用される。また、上記油溶性開始剤と水溶性開始剤とを組み合わせてもよい。組み合わせる場合の水溶性開始剤の添加比率は、全添加量の好ましくは50重量%以下、さらに好ましくは25重量%以下である。さらに、重合開始剤は、重合系に一

括または連続的に添加することができる。重合開始剤の使用量は、単量体成分に対し、通常、0.1～1.5重量%、好ましくは0.2～0.7重量%である。

【0020】

連鎖移動剤は、公知のものが使用できる。具体的には、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、t-テトラデシルメルカプタンなどのメルカプタン類、テトラエチルチウラムスルフィド、四塩化炭素、臭化エチレン、ペンタフェニルエタンなどの炭化水素塩類、テルペン類、またはアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコール、 α -メチルスチレンのダイマーなどが挙げられる。これら連鎖移動剤は、単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。連鎖移動剤の使用量は、単量体成分に対して、通常、0.05～2.0重量%用いられる。

【0021】

乳化重合の場合に使用する乳化剤は、公知のものが使用できる。具体的には、高級アルコールの硫酸エステル、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウムなどの脂肪族スルホン酸塩、高級脂肪族カルボン酸塩、リン酸系などのアニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルエーテル型などのノニオン系界面活性剤が挙げられる。これらは、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。乳化剤の使用量は、通常、単量体成分に対して、通常、0.3～5.0重量%である。

【0022】

ゴム強化熱可塑性樹脂を乳化重合により製造する場合、通常、凝固剤により凝固して得られた粉末を水洗後、乾燥することによって精製される。この凝固剤としては、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、塩化ナトリウムなどの無機塩や、硫酸、塩酸などの酸を使用することができる。

【0023】

なお、本発明の(A)ゴム強化熱可塑性樹脂には、必要に応じて、上記単量体

成分の群から選ばれた少なくとも 1 種の単量体成分の (共) 重合体 (a) を配合してもよい。ここで、(共) 重合体 (a) の単量体成分は、上記グラフト重合に使用される単量体成分と同一の組成であっても、異なってもよい。また、上記 (共) 重合体 (a) は、幾つかの (共) 重合体成分の組み合わせであってもよい。

上記 (共) 重合体 (a) は、例えば、上記と同様に重合して得ることができる。

上記 (共) 重合体 (a) のメチルエチルケトン可溶分の極限粘度 $[\eta]$ (30℃、メチルエチルケトン中で測定) は、好ましくは 0.2~1.0 dl/g、さらに好ましくは 0.3~1.0 dl/g、特に好ましくは 0.3~0.8 dl/g である。極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内であると、耐衝撃性、耐熱性、難燃性に優れた本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物が得られる。なお、極限粘度 $[\eta]$ は、上記と同様に制御することができる。

【0024】

代表的な (A) ゴム強化熱可塑性樹脂としては、下記のような組成が挙げられるが、本発明の権利範囲は、その請求範囲を越えないかぎり、下記の例示に何ら限定されるものではない。

- ① アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂
- ② アクリロニトリル-エチレンプロピレンスチレン樹脂
- ③ メチルメタクリレート-ブタジエンスチレン樹脂

【0025】

次に、本発明の (B) 難燃剤は、上記一般式 (I) で表される縮合リン酸エステルである。

ここで、一般式 (I) で表される縮合リン酸エステルは、1 種類の化合物として、または 2 種類以上の異なる縮合リン酸エステルの混合物としてのいずれの形態でも使用することができる。

上記 $R^1 \sim R^4$ 中のフェニル基は、その芳香族環の水素原子がアルキル基などにより置換されていてもよい。また、上記 X は、ジヒドロキシ化合物であるレゾルシノールまたはビスフェノール A から誘導される基である。本発明の縮合リン

酸エステルは、それ自体公知である。

(B) 成分が混合物の場合は、 n の値は、縮合リン酸エステルの混合物中の平均値（平均重合度）を表す。平均重合度 n は 0.5 ~ 1.2、好ましくは 0.7 ~ 1.2、さらに好ましくは 0.9 ~ 1.1 である。平均重合度 n が 0.5 未満の場合には、耐熱性が低下し、成形品のシルバー不良など外観不良を発生しやすい。一方、平均重合度 n が 1.2 を超える縮合リン酸エステルは、製造が困難であるため高価格であり経済的に利用し難い。

【0026】

本発明の (B) 縮合リン酸エステルの配合量は、(A) ゴム強化熱可塑性樹脂 100 重量部に対し、5 ~ 20 重量部、好ましくは 5 ~ 18 重量部、さらに好ましくは 5 ~ 15 重量部である。5 重量部未満では難燃性が不充分であり、一方、20 重量部を超えると、耐熱性が低下する。

【0027】

次に、本発明の (C) エチレンビスステアリルアミドおよび／またはメチレンビスステアリルアミドの配合量は、(A) ゴム強化熱可塑性樹脂 100 重量部に対し、0.5 ~ 4 重量部、好ましくは 0.5 ~ 3 重量部、さらに好ましくは 1 ~ 3 重量部である。0.5 重量部未満では流動性、難燃性が低下し、一方、4 重量部を超えると、難燃性が低下する。

【0028】

本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、上記 (A) ~ (C) 成分を特定量配合し、JIS K7210 に規定する 220℃、98N 荷重でのメルトフローレートが 30 ~ 80 g / 10 分に調整して得られる。

本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物のメルトフローレートは、(A) 成分のグラフト率、シアン化ビニル化合物含有率、ゴム含有率により変化し、さらに、(B) 成分、(C) 成分の配合量によっても変化する。本発明の組成物のメルトフローレートの調整は、通常、芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物を主成分とする単量体成分を別に重合して得られる、組成比、分子量を変えた (共) 重合体を配合することで行われる。本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物の上記条件下のメルトフローレートは、30 ~ 80 g / 10 分、好ましくは 30 ~ 70

g / 1 0 分、さらに好ましくは 3 0 ~ 6 0 g / 1 0 分である。メルトフローレートが 3 0 g / 1 0 分未満または 8 0 g / 1 0 分を超えると難燃性が低下する。

【 0 0 2 9 】

本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて、ガラス繊維、炭素繊維、ワラストナイト、タルク、マイカ、カオリン、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ミルドファイバー、酸化亜鉛ウイスキー、チタン酸カリウムウイスキーなどの充填材を、1 種単独でまたは 2 種以上併用することができる。これらの充填材を配合することで、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物に剛性を付与することができる。また、タルクなどを配合することで、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物に艶消し性を付与することができる。上記ガラス繊維、炭素繊維の好ましい形状としては、繊維径が 6 ~ 2 0 μ m、繊維長が 3 0 μ m 以上である。

【 0 0 3 0 】

また、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物には、アンチモン化合物などの難燃助剤、公知のカップリング剤、抗菌剤、防カビ剤、酸化防止剤、耐候（耐光）剤、可塑剤、着色剤（顔料、染料など）、滑剤、帯電防止剤、シリコンオイルなどの添加物を、要求される性能を損なわない範囲で配合することができる。

【 0 0 3 1 】

さらに、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物には、要求される性能に応じて、他の（共）重合体を配合することができる。ここで、他の重合体としては、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミドエラストマー、ポリアミドイミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂などが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、各種押し出し機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール、フィーダーローダーなどを用い、各成分を混練りすることにより得られる。好ましい製造方法は、押し出し機、バンバリーミキサーを用い

る方法である。また、各成分を混練りするに際しては、各成分を一括して混練りしてもよく、数回に分けて添加混練りしてもよい。混練りは、押し出し機で多段添加式で混練りしてもよく、またバンバリーミキサー、ニーダーなどで混練りし、その後、押し出し機でペレット化することもできる。

【0033】

このようにして得られる本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、シート押し出し、真空成形、異形成形、発泡成形、インジェクションプレス、プレス成形、ブロー成形などによって、各種成形品に成形することができる。

【0034】

上記成形法によって得られる各種成形品は、耐衝撃性、耐熱性、難燃性に優れており、OA・家電分野、電気・電子・通信分野、コンピュータ分野、雑貨分野、サニタリー分野、車両分野などで好適に使用することができる。

【0035】

【実施例】

以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に何等制約されるものではない。

なお、実施例中、部および％は特に断らない限り重量基準である。また、実施例中の各種評価は、次のようにして測定したものである。

【0036】

ゴム質重合体の粒子径

ゴム質重合体の粒子径は、電子顕微鏡法と画像解析法により計測した。なお、ゴム質重合体がラテックスである場合は、あらかじめ乳化状態で合成したラテックスの粒径がそのままゴム強化熱可塑性樹脂中の分散粒子の粒径を示すことを、電子顕微鏡で確認したのち、ラテックス中の分散粒子の粒子径を光散乱法で測定した。測定機器は、大塚電子（株）製、レーザー粒径解析システムLPA-3100であり、70回積算で、キュムラント法を用いて、粒子径を測定した。

【0037】

ゲル含率（トルエン不溶分）

本文中に記載

グラフト率

本文中に記載

極限粘度 $[\eta]$

ゴム強化熱可塑性樹脂をメチルエチルケトンに投入し、振とう機で6時間振とうし、遠心分離機（回転数23,000rpm）で60分間遠心分離し、不溶分と可溶分とを分離した。この可溶分を真空乾燥機で充分乾燥した。この可溶分をメチルエチルケトンに溶解させ、濃度の異なるものを5点作った。ウベローデ粘度管を用い、30℃で各濃度の還元粘度を測定した結果から、極限粘度 $[\eta]$ を求めた。単位は dl/g である。

【0038】

流動性（メルトフローレート）

JIS K7210に準じて測定した。測定温度は220℃、荷重は98N、単位は g/10分 である。

耐衝撃性（アイソット衝撃強度）

（株）日本製鋼所製の射出成形機J100E-C5を用い、シリンダー温度220℃、金型温度50℃で、JIS K7110の2号型試験片を成形し、アイソット衝撃強度を測定した。単位は、 J/m である。

【0039】

熱変形温度（HDT）

幅6.4mm×長さ128mm×厚み12.8mmの試験片を使用し、JIS K7207に準拠して、曲げ応力 18.5kgf/cm^2 で測定した。

燃焼性評価（難燃性）

UL94規格に定められた方法により、長さ5"×幅1/2"×厚み1/12"の試験片について垂直燃焼試験を行った。評価結果としては、「V-2」は垂直試験結果でV-2合格を、「B」は燃焼（burning）でV-2不適合を表す。

落錘衝撃強度

（株）島津製作所製高速衝撃試験機サーボパルスEHF-2H-20Lを用い、50×80×2.4mm厚みの試験片の破壊エネルギーを測定した。測定条件

は、試験片受け台径 30φ、打撃棒先端 12.7R、打撃速度 3.1 m/s であった。単位は、kg-mm f である。

【0040】

参考例 1〔ゴム質重合体の調製〕

ゴム質重合体（イ）～（ハ）として表 1 に示すポリブタジエンラテックスを使用した。

【0041】

【表 1】

| ゴム質重合体 | （イ） | （ロ） | （ハ） |
|--------------------|-----|-----|-----|
| ポリブタジエンラテックス | | | |
| 粒子径分布（%）； | | | |
| 150nm 以下 | 12 | 48 | 13 |
| 150nm を超え 350nm 未満 | 80 | 49 | 38 |
| 350nm 以上 | 8 | 3 | 49 |
| ゲル含率（%） | 78 | 82 | 69 |

【0042】

参考例 2〔（A）成分の調製〕

表 2 に示す配合割合で、ゴム質重合体（イ）～（ハ）、単量体成分としてスチレンおよびアクリロニトリルを用いて乳化重合を行い、グラフト率を変えたグラフト共重合体（A-1～2）および（A'-1～6）を得た。また、表 2 に示す配合割合で、スチレンおよびアクリロニトリル単量体成分だけで溶液重合し、共重合体（a-1～4）を得た。得られたグラフト共重合体および共重合体の物性を表 2 に示す。

【0043】

【表2】

| ----- | | | | | | |
|--------|-----|-----------|-------|-------|--------|-------|
| ゴム質重合体 | | 単量体成分 (部) | | グラフ | 極限粘 | |
| ----- | | ----- | | ト率 | 度 | |
| 種類 部 | | スチレン | アクリロ | (%) | [η] | |
| | | ニトリル | | | (dl/g) | |
| ----- | | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |
| A-1 | (イ) | 30 | 49 | 21 | 115 | - |
| A-2 | (イ) | 40 | 42 | 18 | 68 | - |
| A'-1 | (イ) | 50 | 35 | 15 | 48 | - |
| A'-2 | (イ) | 30 | 49 | 21 | 135 | - |
| A'-3 | (ロ) | 30 | 49 | 21 | 105 | - |
| A'-4 | (ロ) | 40 | 42 | 18 | 80 | - |
| A'-5 | (ハ) | 30 | 49 | 21 | 102 | - |
| A'-6 | (ハ) | 40 | 42 | 18 | 83 | - |
| ----- | | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |
| a-1 | - | - | 70 | 30 | - | 0.56 |
| a-2 | - | - | 75 | 25 | - | 0.51 |
| a-3 | - | - | 70 | 30 | - | 0.71 |
| a-4 | - | - | 75 | 25 | - | 0.41 |
| ----- | | | | | | |

【0044】

参考例3 (縮合リン酸エステルの調製)

(B) 成分として下記に示す縮合リン酸エステル (B-1~5) を使用した。

(B-1) : 上記一般式 (I) の $R^1 \sim R^4$ がフェニル基、XがビスフェノールA基、nが1. 1の縮合リン酸エステル。

(B-2) : 上記一般式 (I) の $R^1 \sim R^4$ が2, 6-キシレニル基、Xがレゾルシノール基、nが1. 0の縮合リン酸エステル。

(B-3) : 上記一般式 (I) の $R^1 \sim R^4$ がフェニル基、XがビスフェノールA基、nが0.6の縮合リン酸エステル。

(B-4) : トリフェニルフォスフェート [上記一般式 (I) の $R^1 \sim R^4$ がフェニル基、nが0のリン酸エステル]、大八化学工業 (株) 製。

(B-5) : 上記一般式 (I) の $R^1 \sim R^4$ がフェニル基、XがビスフェノールA基、nが0.3の縮合リン酸エステル。

参考例 4 [(C) 成分の調製]

(C) 成分として花王 (株) 製のエチレンビスステアリルアミドを使用した。

【0045】

実施例 1～6、比較例 1～14

上記各成分を、表3～5に示す配合割合でヘンシェルミキサーにより3分間混合した後、ナカタニ機械 (株) 製NVC型50mmベント付き押し出し機でシリンダー設定温度180～220℃で溶融押し出しし、ペレットを得た。得られたペレットを十分に乾燥し、(株)日本製鋼所製の射出成形機J100E-C5を用い、シリンダー温度200℃、金型温度50℃で射出成形し、各種評価用試験片を得た。この試験片を用い、上記評価法で評価した。評価結果を表3～5に示す。

【 0 0 4 6 】

【表 3】

| 実施例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 組成 (部) | | | | | | |
| (A) 成分; (A-1) | 40 | - | 30 | 30 | 20 | - |
| (A-2) | - | 45 | - | 10 | 20 | 40 |
| (a-1) | 60 | - | 70 | 60 | 60 | 60 |
| (a-2) | - | 55 | - | - | - | - |
| (A) 成分物性 | | | | | | |
| ゴム含有量 (%) | 12 | 18 | 9 | 13 | 14 | 16 |
| グラフト率 (%) | 115 | 68 | 115 | 101 | 88 | 68 |
| (B) 成分; (B-1) (n=1.1) | 10 | - | 6 | - | 12 | - |
| (B-2) (n=1.0) | - | 14 | - | 12 | - | - |
| (B-3) (n=0.6) | - | - | - | - | - | 10 |
| (B-4) (n=0) | - | - | - | - | - | - |
| (B-5) (n=0.3) | - | - | - | - | - | - |
| (C) 成分 | 2 | 2 | 3 | 0.5 | 2 | 1 |
| 評価結果 | | | | | | |
| 流動性 (g/10分) | 49 | 42 | 73 | 35 | 41 | 49 |
| アイゾット衝撃強度 (J/m) | 14 | 19 | 10 | 15 | 17 | 23 |
| 熱変形温度 (HDT) (°C) | 83 | 81 | 79 | 82 | 83 | 80 |
| 燃焼性 | V-2 | V-2 | V-2 | V-2 | V-2 | V-2 |
| 落錘衝撃強度 | - | - | - | - | 380 | 450 |

【 0 0 4 7 】

【表 4】

| 比較例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---------------|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 組成 (部) : | | | | | | | | |
| (A) 成分; (A-1) | 20 | - | - | 30 | 30 | 50 | - | - |
| (A-2) | - | 55 | 45 | - | - | - | - | - |
| (A'-1) | - | - | - | - | - | - | 20 | - |
| (A'-2) | - | - | - | - | - | - | - | 50 |
| (a-1) | 60 | - | - | 70 | 70 | 50 | 80 | 50 |
| (a-2) | - | - | 55 | - | - | - | - | - |
| (a-3) | 20 | - | - | - | - | - | - | - |
| (a-4) | - | 45 | - | - | - | - | - | - |
| (A) 成分物性 | | | | | | | | |
| ゴム含有量(%) | 6 | 22 | 18 | 9 | 9 | 15 | 10 | 15 |
| グラフト率(%) | 115 | 68 | 68 | 115 | 115 | 115 | 48 | 135 |
| (B) 成分; (B-1) | - | 8 | - | 8 | 4 | 21 | 10 | 7 |
| (B-2) | 15 | - | 10 | - | - | - | - | - |
| (C) 成分 | 1.5 | 1 | 0.3 | 5 | 2 | 3 | 2 | 2 |
| 評価結果 | | | | | | | | |
| 流動性 | 71 | 32 | 26 | 89 | 65 | 58 | 72 | 36 |
| アイソット衝撃強度 | 4 | 28 | 22 | 11 | 13 | 18 | 6 | 24 |
| 熱変形温度 (HDT) | 79 | 85 | 84 | 81 | 87 | 70 | 81 | 83 |
| 燃焼性 | V-2 | B | B | B | B | V-2 | V-2 | B |
| 落錘衝撃強度 | - | - | - | - | - | - | - | - |

【 0 0 4 8 】

【表 5】

| 比較例 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 組成 (部) : | | | | | | |
| (A) 成分; (A-1) | - | - | - | - | 20 | 20 |
| (A-2) | - | - | - | - | 20 | 20 |
| (A'-3) | 45 | - | - | - | - | - |
| (A'-4) | - | 40 | - | - | - | - |
| (A'-5) | - | - | 45 | - | - | - |
| (A'-6) | - | - | - | 40 | - | - |
| (a-1) | 55 | 60 | 55 | 60 | 60 | 60 |
| (A) 成分物性 ; ゴム含有量 | 14 | 16 | 14 | 16 | 14 | 14 |
| グラフト率 | 105 | 80 | 102 | 83 | 88 | 88 |
| (B) 成分; (B-1) (n=1.1) | - | 10 | 10 | 10 | - | - |
| (B-2) (n=1.0) | 10 | - | - | - | - | - |
| (B-3) (n=0.6) | - | - | - | - | - | - |
| (B-4) (n=0) | - | - | - | - | 12 | - |
| (B-5) (n=0.3) | - | - | - | - | - | 12 |
| (C) 成分 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 |
| 評価結果 | | | | | | |
| 流動性 (g/10分) | 38 | 44 | 47 | 42 | 79 | 76 |
| アイソット衝撃強度 (J/m) | 13 | 12 | 14 | 11 | 15 | 16 |
| 熱変形温度 (HDT) (°C) | 84 | 82 | 81 | 80 | 72 | 73 |
| 燃焼性 | V-2 | V-2 | V-2 | V-2 | V-2 | V-2 |
| 落錘衝撃強度 | 120 | 90 | 70 | 105 | 300 | 310 |

【 0 0 4 9 】

実施例 1 ～ 6 より明らかなように、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、いずれも耐衝撃強度、耐熱性、難燃性に優れている。

一方、比較例 1 は、(A) 成分中のゴム含有量を本発明の範囲外に少なくした例であり、耐衝撃強度が劣る。比較例 2 は、(A) 成分中のゴム含有量を本発明の範囲外に多くした例であり、難燃性が劣る。比較例 3 は、(C) 成分を本発明の範囲外に少なくした例であり、難燃性が劣る。比較例 4 は、(C) 成分を本発明の範囲外に多くした例であり、難燃性が劣る。比較例 5 は、(B) 成分の配合量を本発明の範囲外に少なくした例であり、難燃性が劣る。比較例 6 は、(B) 成分の配合量を本発明の範囲外に多くした例であり、耐熱性が劣る。比較例 7 は、(A) 成分中のゴム質重合体のグラフト率を本発明の範囲外に低くした例であり、耐衝撃強度が劣る。比較例 8 は、(A) 成分中のゴム質重合体のグラフト率を本発明の範囲外に大きくした例であり、難燃性が劣る。

【 0 0 5 0 】

比較例 9, 10 は、(A) 成分中のゴム質重合体の粒子径分布が本発明の範囲外であり、ゴム質重合体の粒子径 150 nm 以下の配合量が多く、150 nm を超え 350 nm 未満が少ない例であり、落錘衝撃強度（実用的な耐衝撃性）が劣る。

比較例 11, 12 は、(A) 成分中のゴム質重合体の粒子径分布が本発明の範囲外であり、ゴム質重合体の粒子径 150 nm を超え 350 nm 未満が少なく、350 nm 以上の配合量が多い例であり、落錘衝撃強度が劣る。

比較例 13, 14 は、(B) 成分の平均重合度 n が本発明の範囲外で小さい（ $n = 0$ または 0.4）例であり、耐熱性が劣る。

【 0 0 5 1 】

【発明の効果】

本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、非ハロゲン系であり、耐衝撃性、耐熱性、難燃性に優れている。そして、その成形品は、OA・家電分野、電気・電子・通信分野、コンピュータ分野、雑貨分野、サニタリー分野、車両分野などで好適に使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐衝撃性、耐熱性、難燃性に優れた非ハロゲン性の難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 特定の粒子径分布を有するゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物を主成分とする単量体成分をグラフト重合して得られ、グラフト率が60～120%、かつゴム含有量が8～20重量%のゴム強化熱可塑性樹脂100重量部に対して、(B) 特定構造の縮合リン酸エステル5～20重量部、および(C) エチレンビスステアリルアミドおよび／またはメチレンビスステアリルアミド0.5～4重量部を配合して得られる、JIS K7210に規定するメルトフローレートが30～80g/10分である難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396021575]

| | |
|----------|------------------|
| 1. 変更年月日 | 1996年 9月27日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都中央区京橋一丁目18番1号 |
| 氏 名 | テクノポリマー株式会社 |